

**Brief English Description of German Patent Application Number DE 100 44 655 A1**

The ion source has an ionisation chamber and a UV/VUV-excimer light source for generating ions by directing light into a sample gas. The light source is provided by a deuterium lamp, a micro hollow cathode lamp, a micro point lamp, a DC discharge lamp, a barrier discharge lamp, or an electron beam UV/VUV lamp, with an electron gun (1), a membrane (3) between the electron gun and a gas space (9) containing a rare earth gas or gas mixture and optical elements (11,12) for imaging the light emission volume into the ionisation space (14).



⑩ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 44 655 A 1**

⑥ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 J 49/10**  
H 01 J 49/40

⑳ Aktenzeichen: 100 44 655.8  
㉑ Anmeldetag: 9. 9. 2000  
㉒ Offenlegungstag: 4. 4. 2002

**DE 100 44 655 A 1**

㉑ **Anmelder:**  
GSF - Forschungszentrum für Umwelt und  
Gesundheit GmbH, 80807 München, DE  
  
㉒ **Erfinder:**  
Ulrich, Andreas, Dr., 80993 München, DE;  
Mühlberger, Fabian, 85402 Kranzberg, DE;  
Zimmermann, Ralf, Dr., 80339 München, DE;  
Kettrup, Antonius, Prof. Dr., 59821 Arnsberg, DE

㉓ **Entgegenhaltungen:**  
DE 197 54 161 C2  
DE 198 20 626 A1  
EP 05 85 487 A1  
WIESER, J.; u.a.: Vacuum ultraviolet rare gas  
excimer light source. In: Rev.Sci.Instrum.,  
Vol. 68, No. 3, 1997, S. 1360-1364;  
EL-HABACHI, A.; SCHOENBACH, K.H.: Emission of  
excimer radiation from direct current, high-  
pressure hollow cathode discharges. In: Appl.  
Phys.Lett., Vol. 72, No. 1, 1999, S. 22-24;  
GELLERT, B.; KOGELSCHATZ, U.: Generation of  
Excimer Emission in Dielectric Barrier Discharges.  
In: Appl.Phys. B, Vol. 52, 1991, S. 14-21;  
FELDMANN, D.; u.a.: Mass Spectroscopic Studies  
of the ArF-Laser Photoablation of Polystyrene.  
In: Appl.Phys. B, Vol. 44, 1987, S. 81-85;  
GENUIT, W.; u.a.: Selective Ion Source for  
Trace GAs Analysis. In: International Journal  
of Mass Spectrometry and Ion Physics, Vol. 51,  
1983, S. 207-213;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ **Ionenquelle bei der UV-VUV-Licht zur Ionisation verwendet wird**

㉕ Die Erfindung betrifft eine Ionenquelle, bei der die Ionen durch UV/VUV-Licht ionisiert wurden und deren Verwendung.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Ionenquelle mit einer Lichtquelle hoher Nutzphotonendichte zur Verfügung zu stellen sowie eine vorteilhafte Verwendung anzugeben. Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß die Lichtquelle entweder aus einer Deuteriumlampe, einer Mikrohohlkathodenlampe, einer Mikrospitzenlampe, einer Gleichstromentladungslampe, einer Barriereentladungslampe oder einer elektronenstrahlbetriebenen UV/VUV-Lampe mit folgenden Bauteilen, einer Elektronenkanone, einer Membran, welche den Raum der Elektronenkanone gegen einen Gasraum abschließt und durch den der Elektronenstrahl durchtritt, einem Edelgas bzw. einer edelgas-haltigen Gas Mischung in dem Gasraum, wobei der durch die Membran tretende Elektronenstrahl im Gasraum Licht erzeugt und optischen Bauelementen zum Abbilden des Licht-Emissionsvolumens in den Ionisationsraum.

**DE 100 44 655 A 1**

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist eine Ionenquelle bei der UV/VUV-Licht zur Ionisation verwendet wird, nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, sowie deren Verwendung.

5 [0002] VUV-Licht kann durch sogenannte Mikrohohlkathodenlampen erzeugt werden. Dabei werden eine oder mehrere parallel brennende Entladungen in kleine (typisch 100 µm Durchmesser) Öffnungen in einem Dielektrikum eingeschnürt. Da Gasentladungsparameter mit dem Produkt aus Durchmesser und Gasdruck skalieren, kann mit der Anordnung wiederum, wegen des kleinen Durchmessers mit hohem Gasdruck eine stabile Glimmentladung aufrechterhalten und in dem dichten Gas VUV-Excimerlicht erzeugt werden [1].

10 [0003] Eine weitere alternative Variante zur Erzeugung brillanter UV/VUV Strahlung ist eine Entladung in dichten Edelgasen zwischen spitzen Metallelektroden bzw. einer Spitzen Metallelektrode und einer Metallfläche. Diese Varianten der Koronaentladung werden sowohl mit Hochfrequenz als auch Gleichspannung betrieben [D. E. Murnick, M. Salvermoser, priv. Mitteilung, Gaseous Electronics Conference "GEC" 2000, 24.-27. Oktober, Houston, Texas, USA, zur Veröffentlichung angenommen].

15 [0004] Eine besonders für Ionenquellen geeignete UV/VUV-Lichtquelle ist der im folgenden beschriebene elektronenstrahlgepumpte Aufbau.

[0005] Die Vakuumultraviolettlichterzeugung in der Lichtquelle, die in der Ionenquelle die Ionen durch Photoionisation erzeugt, erfolgt durch die Anregung eines dichten Gases mit einem Elektronenstrahl [2, 3]. Das Gas besteht in der Regel aus einem der Edelgase He, Ne, Ar, Kr oder Xe bzw. einem Edelgas und der Beimischung eines anderen Gases, wie zum Beispiel Wasserstoff.

## Stand der Technik

25 [0006] Massenspektrometrie mit laserbasierter VUV Einphotonenionisation wobei das VUV Licht aus UV-Laserpulsen durch Frequenzverdreifung in einer Gaszelle erzeugt wird, und deren Einsatz für die chemische Analytik ist in der Literatur beschrieben [5-8]. Allerdings weist die laserbasierte Generation von VUV Licht einige gravierende Nachteile auf.

[0007] Der VUV Erzeugungsprozeß in einer Gaszelle ist sehr ineffizient. Daher müssen leistungsstarke und damit auch sehr teure, große Festkörperlaser eingesetzt werden (meist Nd:YAG Laser mit 355 nm). Im Betrieb entstehen hohe Nebenkosten durch Blitzlampen (zum Pumpen des Lasermediums benötigt) und Wartung. Weiterhin kann mit einem Festkörperlaser im allgemeinen nur eine einzige VUV Wellenlänge erzeugt werden (118 nm bei Verwendung von 355 nm Laserstrahlung). Abstimmbare Festkörperlaser sind extrem aufwendig und für praktische analytische Aufgaben nicht einsetzbar. Die Frequenzverdreifung ist ein sehr empfindlicher nichtlinearer Prozeß, dessen VUV-Ausbeute mit der dritten Potenz der Primärstrahlung skaliert. Dies führt zu einer hohen Instabilität des Systems und zu Schwankungen in der VUV-Ausbeute. Weiterhin ist eine aufwendige Separation der Primärstrahlung 355 nm notwendig um eine Fragmentierung der durch VUV-Absorption gebildeten Ionen zu verhindern.

[0008] Neben der laserbasierten VUV Einphotonenionisation ist prinzipiell auch der Einsatz von konventionellen Niederdruck Emissionslampen (z. B. Quecksilberdampf-Lampe) zur Ionenerzeugung für die Massenspektrometrie möglich.

[0009] Außerdem können Deuteriumlampen verwendet werden, die auf einer Gasentladung in einem Deuteriumgas basieren und wenn sie mit einem für vakuumultraviolettes Licht durchlässigen Fenster, z. B. bestehend aus MgF<sub>2</sub> oder LiF versehen sind, Kontinuumsstrahlung sowie die sogenannten Lyman- und Werner-Molekülbanden um 160 bzw. 130 nm emittieren. Deuteriumlampen sind von verschiedenen Herstellern kommerziell erhältlich.

[0010] Des weiteren kann VUV Licht mit sogenannten dielektrisch behinderten Entladungen erzeugt werden, wobei bei einer Gasentladung mindestens eine der Elektroden mit einer nichtleitenden Schicht versehen ist. [9]. Bei dieser Anordnung kann, zum Beispiel in dichten, kalten Edelgasen durch Anlegen einer mittelfrequenten Wechselspannung an die Elektroden Excimerlicht im VUV-Bereich erzeugt werden.

[0011] Diese Lampen erzeugen jedoch ein breites Spektrum an Wellenlängen (erfordert Wellenlängenseparation und bedingt eine geringe Nutzphotonendichte) und sind wenig brilliant (das bedingt beispielsweise eine schlechte Fokussierbarkeit).

## Aufgabe und Beispiele

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es, eine Ionenquelle mit einer Lichtquelle hoher Nutzphotonendichte zur Verfügung zu stellen sowie eine vorteilhafte Verwendung anzugeben.

55 [0013] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 7. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

[0014] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und den Figuren näher erläutert. Dabei zeigen:

[0015] Fig. 1

60 Ionisationsraum eines Flugzeitmassenspektrometers mit elektronenstrahlgepumpter Excimer VUV-Lampe.

[0016] Fig. 2

Detaildarstellung eines Teils der Excimer-VUV-Lampe mit einem Parabolspiegel zur Zusammenfassung des UV/VUV-Lichtes.

[0017] Fig. 3

65 Übersichtsdarstellung des Flugzeitmassenspektrometers (TOFMS) mit Excimer-VUV-Lampen-Ionisation.

[0018] Fig. 4

Optische Aufbauten zur Einkopplung des UV/VUV-Lichtes in die Ionisationsregion des Flugzeitmassenspektrometers (TOFMS).

**[0019] Fig. 5**

Gemessene Zeitabläufe während eines Nachweiszyklus mit einem Excimer-VUV-Lampen-Ionisations Flugzeitmassenspektrometer (Prototyp). Dargestellt sind der VUV-Lichtimpuls (Kr), Abzugsspannungsimpuls und das Ionendetektorsignal.

**[0020] Fig. 6**

Wellenlängenselektivität der Massenspektrometrie mit Excimer-VUV-Lampen-Ionisation. Dargestellt ist das Wellenlängenspektrum der Argon bzw. Krypton Excimer-Emission sowie die korrespondierenden Excimer-VUV-Lampen-Ionisations Flugzeitmassenspektren einer Mischung aus Benzol und Toluol.

**[0021] Fig. 7**

Mit einem Excimer-VUV-Lampen-Ionisations Flugzeitmassenspektrometer (Prototyp) durchgeführte on-line Messung von Abgas eines Motorrads während der Startphase (Excimergas: Argon)

**[0022] Fig. 8**

Schematische Übersichtsdarstellung des Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) mit Excimer-VUV-Lampen-Ionisation.

**[0023] Fig. 9**

Schematische Übersichtsdarstellung eines Detektors für Gase auf Basis einer Ionisationskammer mit Excimer-VUV-Lampen-Ionisation und Detektion der erzeugten Ladungen.

**[0024] Fig. 10**

Schematische Übersichtsdarstellung einer VUV-Lampe, bei der durch Ablenkung des Elektronenstrahls auf verschiedene Eximer-VUV-Lichtquellen mit unterschiedlicher Gasfüllung die Wellenlänge des emittierten Lichts verändert werden kann.

### 1) Flugzeitmassenspektrometer mit elektronenstrahlgepumpter UV/VUV Excimerlampe

**[0025]** Die Fig. 1 zeigt beispielhaft die Ausgestaltung der Ionisationsregion eines Flugzeitmassenspektrometers mit VUV-Eximerlampen-Ionisation. Die Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt der Strahleinkopplung und Fig. 3 das gesamte Massenspektrometer mit der VUV-Eximerlampe. Die Fig. 4 zeigt unterschiedliche Möglichkeiten zur Einkopplung des UV/VUV-Lichtes in die Ionisationskammer 14 bzw. zum Ionisationsort 23. Die Fig. 5 und 6 zeigen beispielhafte Anwendungsergebnisse mit dem entwickelten Prototyp.

**[0026]** Die VUV-Eximerlampeneinheit ist z. B. über eine Flansch an den Ionisationsraum 14 gekoppelt. Der obere Teil der Lampe dient zur Erzeugung eines Elektronenstrahls 8 mit der Elektronenkanone 1 und weist ein Vakuum auf. Die Elektronenröhre 2 wird über eine Getterpumpe 4 bzw. einen Pumpstutzen 5 evakuiert. Der Elektronenstrahl 8 wird auf die Folie 3 fokussiert. Die Folie besteht z. B. aus keramischen Siliziumnitrid und trennt das Hochvakuum der Elektronenröhre 2 vom Gasraum 9 ab. Im Gasraum 9 befindet sich eine Gasmischung, die über den elektronenstrahlgepumpten Excimerprozeß im UV/VUV Spektralbereich leuchtet (radiativer Zerfall der Excimere). Der Gasraum 9 wird über einen Getter 10 gereinigt. Im Gasraum 9 befindet sich ein geeignet beschichteter Parabolspiegel 11, der das im Lumineszenzvolumen 13 gebildete UV/VUV-Licht zu einem parallelen Strahlbündel zusammenfaßt und diesen auf die Linse 12 wirft. Dieser Aufbau ermöglicht eine gute Ausnutzung des 360 Grad Abstrahlungsraumwinkels. Eine reflektierende Beschichtung der zum Gasraum 9 gerichteten Seite der Folie 3 kann die Ausbeute der UV/VUV-Nutzstrahlung weiter verbessern. Die Linse 12 besteht aus UV/VUV transparentem Material (z. B. aus  $MgF_2$  oder  $LiF$ ) und trennt den Gasraum 9 vom Ionisationsraum 14 des Flugzeitmassenspektrometers (TOFMS). Die Linse 14 fokussiert das UV/VUV-Licht auf den Ionisationsort 23. Bei Verwendung eines Nadeleinlasses 15 befindet sich der Ionisationsort 23 hinter der Einlaßnadel 15 (im aus dem Analysengas gebildeten Molekularstrahl) zwischen den Elektroden 18 und 16 des TOFMS.

**[0027]** Alternativ zur Linse 12 kann ein Multimikrokanallichtleiter 24 oder 25 eingesetzt werden. Ein Multimikrokanallichtleiter 24 besteht aus einem Bündel mit sehr vielen engen Kapillaren (analog zu einer Mikrokanalplatte). Das UV/VUV Licht, das durch die Kapillaren fällt, kann in den Ionisationsraum 14 gelangen der ein Vakuum aufweist. Sind die Kapillaren hinreichend lang und dünn, so ist der Gasfluß aus dem Gasraum 9 durch den Multimikrokanallichtleiter 24 in den Ionisationsraum 14 sehr gering (d. h. das Vakuum in 14 wird nicht zu stark belastet). Das UV/VUV-Licht fällt entweder direkt durch die lichte Weite der Kapillare oder wird durch eine oder mehrere Totalreflektionen durch die Kapillaren des Multimikrokanallichtleiters 24 geleitet. Weiterhin kann ein Multimikrokanallichtleiter 25 eingesetzt werden, der durch eine konische Verjüngung der Kapillarenbündel eine Fokussierung des transmittierten UV/VUV Lichtstrahls 22 auf den Ionisationsort 23 erlaubt. Hauptvorteil des Einsatzes von Multimikrokanallichtleitern 24 oder 25 ist, das diese VUV-Licht mit Wellenlängen kleiner als 110 nm transmittieren können. Optische Linsen 12 oder Fenster zur Auskoppelung können aufgrund der einsetzenden Eigenabsorption des Materials ( $LiF$ ,  $MgF_2$ ) nur bis zu etwa dieser Wellenlänge eingesetzt werden.

**[0028]** Das gesamte optische System zur Einkopplung der UV/VUV-Strahlung in die Ionisationskammer 14 besteht im vorgestellten Beispiel aus dem Parabolspiegel 11 und der Linse 12 oder einem Multimikrokanallichtleiter 24 oder 25. Weiterhin ist auch eine Kombination einer Linse 12 oder eines Multimikrokanallichtleiters 25 mit einem Hohllichtwellenleiter 26, welcher das UV/VUV-Licht über Totalreflektionen direkt zum Ionisationsort 25 führt, möglich.

**[0029]** Wichtig ist bei der Ausgestaltung der Einkopplung der UV/VUV-Strahlung in die Ionisationskammer 14, daß eine hohe Strahldichte am Ionisationsort 23 erreicht wird.

**[0030]** Im in Fig. 1 dargestellten Beispiel erfolgt der Einlaß des Analysengases in das Massenspektrometer effusiv über eine Einlaßnadel 15 [10]. Weitere Probengaseinlaßtechniken, wie z. B. gepulste [11] oder kontinuierliche Überschallmolekularstrahlen [12] können ebenfalls angewendet werden.

**[0031]** Die Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung eines Flugzeitmassenspektrometers (TOFMS, ohne Darstellung der Vakuumpumpen, des Reflektoren-Ionenspiegels und anderer Details) mit elektronenstrahlgepumpter Excimerlampen-Ionisation. Das UV/VUV-Licht aus der elektronenstrahlgepumpten Excimerlampe 20 wird durch die oben beschriebenen optischen Elemente in den aus der Einlaßnadel 15 austretenden effusiven Molekularstrahl fokussiert. Die Spann-

gen in der Ionenquelle (hier vereinfacht mit den Elektoden 18, 16 und 17 dargestellt) sind dabei so gewählt, daß der Ionisationsraum feldfrei ist. Die durch Einphotonenabsorption von VUV-Photonen gebildeten Ionen werden also nicht durch elektrische Felder beeinflusst. Somit reichern sich die gebildeten Ionen am und um den Ionisationsort 23 an. Diese Ionenanreicherung kann für etwa einige  $\mu$ s betrieben werden, danach verlassen die Ionen aufgrund von Raumladungseffekten und der Eigengeschwindigkeit der Teilchen aus dem effusiven Molekularstrahl wieder das Akzeptanzvolumen des Flugzeitmassenspektrometers (d. h. das Volumen, das auf den Ionendetektor 21 abgebildet werden kann). Zum Nachweis der angereicherten Ionen werden über die gesteuerte, pulsare Hochspannungsversorgung 19 schlagartig geeigneten Potentiale an die Elektroden 18, 16 und 17 angelegt. Die Anstiegsflanken der Spannungspulse liegen meist im Bereich von einigen ns. Die Ionen werden zum Detektor 21 beschleunigt. Im feldfreien Driftraum (Raum zwischen Blende 17 und Detektor 21) trennen sich die Ionen entsprechend ihrer Masse auf. Das Flugzeitmassenspektrum wird am Detektor 21 mit einer geeigneten Elektronik (nicht dargestellt) registriert. Die Blenden 16 und 17 können aus Lochblenden mit oder ohne Netzen oder auch nur aus Netzen bestehen. Die Massenauflösung und Empfindlichkeit in der oben beschriebenen Betriebsweise des TOFMS mit Ionisation durch kontinuierliche strahlende VUV-Excimer Lampen ist begrenzt, da aufgrund der kontinuierlichen Betriebsweise der Lampe auch während des Ionenabzuges neue Ionen gebildet werden. Diese "nachträglich" gebildeten Ionen erreichen den Detektor später als während der Anreicherungszeit gebildete Ionen gleicher Masse (d. h. es treten Peak-Verbreiterungen und ein erhöhtes Untergrundsignal auf).

[0032] Die oben beschriebenen Nachteile der kontinuierlichen Arbeitsweise der VUV-Excimer-Lampe können durch den gepulsten Betrieb der VUV-Excimer-Lampe vermieden werden.

[0033] Dabei wird der Elektronenstrahl 8 gepulst (z. B. durch gepulste Blenden in der Elektronenkanone oder durch Ablenkplatten) auf die Folie 3 gelenkt. Bei einem gepulsten Betrieb der Lampe 20 kann die Elektronendichte erhöht werden ohne die Folie 3 thermisch zu überlasten. Wenn der Elektronenstrahl 8 abgestellt wird, bricht die VUV-Lichtemission 22 innerhalb 500 bis 1000 ns zusammen. Dies kann ausgenutzt werden um die Ionen aus der Ionenquelle bei bereits signifikant reduzierter VUV-Lichtintensität abzu ziehen. Die Fig. 5 zeigt gemessene Parameter des VUV-Excimer-Lampen-Ionisations TOFMS (Prototyp) im gepulsten Betrieb. Die obere Spur zeigt den Lichtimpuls der Excimer-Lampe gemessen mit einem Photodetektor. Die mittlere Spur zeigt den Abzugsimpuls der Ionenquelle und die untere Spur zeigt das Ionendetektorsignal. Eingelassen wurden Piperidin (85 m/z) und Toluol (92 m/z), die entsprechenden Massenpeaks sind in der unteren Spur sichtbar.

[0034] Ein wichtiger Vorteil der VUV-Excimer-Lampen-Ionisation ist, daß durch die Wahl des Gases im Gasraum 9 verschiedene Wellenlängen eingestellt werden können.

[0035] Die Selektivität der Einphotonenionisation liegt darin begründet, daß nur Moleküle ionisiert werden können, deren Ionisationsenergie unterhalb der Photonenenergie des eingestrahlten VUV-Lichtes liegt. Das erlaubt die Unterdrückung der Ionisation von Verbindungen wie Sauerstoff, Stickstoff oder von Edelgasen, die sehr hohe Ionisationsenergien aufweisen. Daher ist die VUV-Ionisation sehr gut zur on-line Analyse von Spurenverbindungen aus Luft oder Prozeßgasen (Abgasen) geeignet, da die Hauptbestandteile der Gasmischung nicht ionisiert werden. Weiterhin kann durch den Einsatz unterschiedlicher Wellenlängen auch eine genauere Aussage über die Zusammensetzung der beobachteten Peaks im Massenspektrum erzielt werden. Beispielsweise kann bei Photonenenergien von etwa 9 eV eine Beteiligung von aliphatischen organischen Verbindungen am Massenspektrum ausgeschlossen werden. In der Tabelle 1 sind verschiedene Gase bzw. Gasmischungen mit den entsprechenden Emissionswellenlängen (Maximalwerte) gegeben. Die Fig. 6 zeigt die Emissionsprofile der VUV-Excimer-Lampe für Argon (links, oben) und Krypton (links, unten). Eingezeichnet sind auch die Ionisationsenergien von Benzol und Toluol. Auf der rechten Seite sind die zugehörigen gemessenen TOFMS Massenspektren einer Mischung aus Benzol (92 m/z) und Toluol dargestellt. Die Argon-Excimeremission (oben) liegt bei 128 nm (9,7 eV). Sowohl Benzol und Toluol werden daher effizient ionisiert. Die Krypton-Excimeremission (unten) liegt bei 150 nm (8,2 eV). Hier liegt Toluol direkt im Zentrum der Emissionskurve, während Benzol nur von einer "Schulteremission" auf der hochenergetischen Seite erfaßt wird. Im Massenspektrum ist daher der Toluolpeak um Größenordnungen intensiver als der Benzolpeak.

[0036] Aufgrund der relativ breiten Emissionsspektren (Fig. 6, links) ist die Selektivität nur mittelmäßig. Mit monochromatischerer Strahlung ließe sich eine höhere Selektivität erzielen. Dies kann auf mehrere Wege erreicht werden. Durch Zugabe bestimmter Gase kann die Emission auf eine schmalbandige Emissionslinie übertragen werden. Beispielsweise kann mit einer Mischung aus Wasserstoff und Neon eine schmalbandige Emission auf 121,57 nm erzielt werden (siehe Tabelle 1). Alternativ kann aus dem breitbandigen Emissionsspektrum ein schmaler Bereich herausgeschnitten werden. Dies ist z. B. durch Filter/Spiegel mit dichroischer Beschichtung (Interferenzfilter) möglich. Die Fig. 7 zeigt eine erste Anwendungsmessung mit dem entwickelten Prototyp eines Flugzeitmassenspektrometers mit VUV-Excimer-Lampen-Ionisation. Über ein Online Probenahmesystem wurde Abgas eines Motorrads (TYP 43F) über die Einlaßnadel 15 in das Massenspektrum eingelassen. Die Lampe wurde mit Argon betrieben (128 nm). Die Figur zeigt einen 3D Plot der massenspektrometrischen Information (Masse, Zeit, Intensität) aufgenommen während eines Startvorgangs des Motorrads. Verschiedene aromatische Verbindungen (Benzol und methylierte Benzole) zeigen einen hochdynamischen, fluktuierenden Zeitverlauf aufgrund der instationären Verbrennungsbedingungen während der Startphase des Motors. Massenspektrometer mit VUV-Excimer-Lampen-Ionisation können vorteilhaft zur schnellen zeitaufgelösten on-line Analyse von Prozeßgasen oder zur Headspaceanalyse eingesetzt werden. Mögliche Anwendungsfelder liegen beispielsweise im Bereich der Lebensmittelindustrie (Überwachung von Röst-, Back- Koch- oder Reifevorgängen etc.) der chemischen Industrie (Überwachung von Synthesen, Abfallstoffströmen, der Mineralölverarbeitung etc.), bei der Überwachung von Verbrennungsprozessen und anderen Produktionsvorgängen.

## 2) Quadrupol-Massenspektrometer mit elektronenstrahlgepumpter UV/VUV Excimerlampe

[0037] Die VUV-Excimer-Lampen-Ionisation kann auch mit anderen Massenspektrometer-Typen, die nicht gepulst wie das TOFMS arbeiten, eingesetzt werden. Die Fig. 8 zeigt eine erfindungsgemäß aufgebauten VUV-Excimer-Lampe mit optischen Elementen zur Fokussierung des VUV-Lichtes auf die Ionisationsregion eines Quadrupol-Massenspektro-

meters. Hier wird die VUV-Excimer-Lampe 20 vorteilhaft kontinuierlich betrieben. Die Ionenquelle 29 erzeugt einen kontinuierlichen Ionenstrahl. Die an den Quadrupolstäben 27 anliegenden elektrischen Wechselfelder (von der Steuerung 28 erzeugt) lassen nur jeweils Ionen einer Masse aus dem Ionenstrahl zum Detektor 30 passieren. Durch Verändern der Wechselfelder mittels der Steuerung 28 läßt sich das Quadrupol-Massenspektrometer nacheinander auf eine Transmission verschiedener Massen einstellen und so kann ein Massenspektrum aufgenommen werden. Mögliche Anwendungsfelder der Quadrupolmassenspektrometrie mit VUV-Excimer Lampen Ionisation liegen beispielsweise im Bereich der Lebensmittelindustrie (Überwachung von Röst-, Back- Koch- oder Reifevorgängen etc.) der chemischen Industrie (Überwachung von Synthesen, Abfallstoffströmen, der Mineralölverarbeitung etc.), bei der Überwachung von Verbrennungsprozessen und anderen Produktionsvorgängen.

### 3) Elektronenstrahlgepumpter Excimerlampen-Ionisation für Massenspektrometer in einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) Kopplung

[0038] GC-MS ist eine Standardtechnik der organischen Spurenanalyse. Die Verwendung von VUV Licht zur Ionisation für die Massenspektrometrie in einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie Kopplung bringt eine weitere Selektivitätsstufe in die Massenspektrometrie. Bestimmte Verbindungen mit höherliegenden Ionisationsenergien können von der Ionisation ausgeschlossen werden. Außerdem wird eine fragmentfreiere Ionisation im Vergleich zur Standardtechnik Elektronenstoßionisation (EI) erzielt. Verschiedene Massenspektrometer-Typen (Ionenfallen-MS, Sektorfeld-MS, Quadrupol-MS, Flugzeit-MS) können für diesen Zweck eingesetzt werden.

### 4) Elektronenstrahlgepumpte UV/VUV Excimerlampe für Ionisationszellendetektoren

[0039] Zur Bestimmung ob organische Verbindungen (und/oder anorganische Verbindungen mit niedriger Ionisationsschwelle) in einer Luftprobe vorkommen benötigt man nicht unbedingt ein Massenspektrometer. Es reicht aus, in einem Ionisationsraum durch Einstrahlung des VUV Lichtes Ionen und Elektronen zu erzeugen und diese beispielsweise über den Ladungsfluß mittels eines Amperemeters 34 oder an einem Widerstand mittels eines Oszilloskops nachzuweisen. Die Fig. 9 zeigt den schematischen Aufbau eines Ionisationszellendetektors mit der VUV-Excimer-Lampe 20 der gattungsgemäßen Art. In der Ionisationszelle (d. h. dem Ionisationsraum 14) befinden sich die Elektroden 31 und 32. Zwischen den Elektroden 31 und 32 ist über eine Spannungsversorgung 33 eine geeignete Abzugsspannung angelegt. Das Probegas gelangt über einen Einlaß 15 zwischen die Elektroden 31 und 32 zur Ionisationszone. Beispielsweise über ein Amperemeter 34 kann der Photostrom (Photoionenstrom und Photoelektronenstrom) nachgewiesen werden.

[0040] Ein solcher Detektor hat in etwa die Eigenschaften eines Flammenionisationsdetektors, er reagiert also auf die meisten organischen Verbindungen und auf einige anorganische Spezies. Durch die unterschiedliche Wellenlängen, die mit verschiedenen Gasfüllungen/optischen Systemen bereitgestellt werden können, kann eine gewisse Selektivität erreicht werden. Ein VUV-Excimer-Lampen-Ionisationszellendetektor kann damit vorteilhaft für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden. Beispielsweise kann er als Detektor für eine Gaschromatographie eingesetzt werden. Eine andere mögliche Anwendung ist der Einsatz als Sensor für das Auftreten organischer Verbindungen in Gasgemischen.

### 5) Multilampen-Aufbau mit einer Elektronenkanone für MS und Zähler

[0041] Fig. 10 zeigt beispielhaft den Aufbau einer Excimer-VUV-Lampe bei der mittels einer Elektronenkanone 1 eine der zwei Excimer-Lichtquellen 36 der gattungsgemäßen Art je nach anliegendem elektrischen Feld zwischen den Ablenkelektroden 35 gepumpt und somit zum leuchten gebracht wird. Befüllt man die Gasräume 9 der beiden Excimer-Lichtquellen mit verschiedenen Gasen oder Gasgemischen (vgl. Tab. 1), so haben die Photonen des erzeugten Lichtes der beiden Excimer-Lichtquellen eine unterschiedliche Photonenenergie.

[0042] Bedingt durch das Ionisationspotential lassen sich somit bei der Analyse eines komplexen Probengases mittels Lichtstrahl von der einen oder anderen Lichtquelle Substanzen im Massenspektrum ein- oder ausblenden. Ebenso können durch geeignete Wahl des Gas oder Gasgemisches und somit der Photonenenergie isobare Verbindungen getrennt voneinander nachgewiesen werden.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Elektronenkanone
- 2 Raum der Elektronenkanone (Vakuum)
- 3 Membran (z. B.  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ , Dicke = 300 nm aus  $\text{SiNx}$ -Keramik)
- 4 Getter-Pumpe
- 5 Ventil zum Abpumpen
- 6 Gaseinlaß
- 7 Gasauslaß
- 8 Elektronenstrahl
- 9 Gasraum (z. B. Gefüllt mit 500 mbar Argon)
- 10 Getter-Patrone
- 11 Reflektor (z. B. Aluminium Parabolspiegel mit  $\text{MgF}_2$  Beschichtung)
- 12 Linse (z. B. aus  $\text{MgF}_2$ )
- 13 UV/VUV-Licht emittierendes Gasvolumen
- 14 Ionisationskammer
- 15 Gaseinlaßnadel
- 16 erste Abzugselektrode

- 17 zweite Abzugselektrode  
 18 Repeller-Elektrode  
 19 pulsare Spannungsversorgung für die Elektroden 16, 17 und 18 und Steuerung  
 20 gesamte UV/VUV Lichtquelle  
 5 21 Detektor  
 22 UV/VUV-Strahl  
 23 Ionisationsort  
 24 nicht fokussierender Multimikrokanallichtleiter  
 25 fokussierender Multimikrokanallichtleiter  
 10 26 Hohllichtwellenleiter  
 27 Quadrupolstäbe  
 28 Steuerung des Quadrupolionenfilters  
 29 kontinuierliche Ionenquelle für das Quadrupol-Massenspektrometer  
 30 Ionendetektor  
 15 31 Elektrode des Meßkondensators (positive Spannung, Photoelektronenfänger)  
 32 Elektrode des Meßkondensators (negative Spannung, Photoionenfänger)  
 33 Spannungsversorgung  
 34 Elektrometer  
 35 Ablenkelektroden  
 20 36 UV/VUV Lichtquelle

Tabelle

Tabelle 1

Gas bzw. Gasmi- schung	Angeregte Spezies	Wellenlänge	Bandbreite
He	He <sub>2</sub> <sup>*</sup>	60 nm / 80 nm	
Ne	Ne <sub>2</sub> <sup>*</sup>	83 nm	<b>breitbandig</b>
Ar	Ar <sub>2</sub> <sup>*</sup>	128 nm	<b>breitbandig</b>
Kr	Kr <sub>2</sub> <sup>*</sup>	150 nm	<b>breitbandig</b>
Xe	Xe <sub>2</sub> <sup>*</sup>	172 nm	<b>breitbandig</b>
Ne/H <sub>2</sub>	H <sup>*</sup>	121,57 nm	<b>schmalban- dig</b>
Ar/Xe Kr/Xe	Xe <sup>*</sup>	147 nm	<b>schmalban- dig</b>
Ar/O <sub>2</sub>	O <sup>*</sup>	130 nm	<b>schmalban- dig</b>
Ne/Ar/Kr	Kr <sup>*</sup>	124 nm	<b>schmalban- dig</b>
Ar/F <sub>2</sub> Ne/F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> <sup>*</sup>	157 nm	<b>schmalban- dig</b>
Ar/F <sub>2</sub>	ArF <sup>*</sup>	193 nm	<b>schmalban- dig</b>



- [1] El-Habachi, A., K. Schoenbach; Appl. Phys. Lett. 72, 22 (1998)
- [2] Wieser, J., D. E. Murnick, A. Ulrich, H. A. Huggins, A. Liddle, W. L. Brown; Rev. Sci. Instrum. 68(3), 1360–1364 (1997) 5
- [3] Salvermoser, M., D. E. Murnick; Journal of Applied Physics 88(1), 453–459 (2000)
- [4] Wieser, J., M. Salvermoser, L. H. Shaw, A. Ulrich, D. E. Murnick, H. Dahi; 31, 4589–4597 (1998)
- [5] Butcher, D. J., D. E. Goeringer, G. B. Hurst; Anal. Chem. 71(2), 489–496 (1999)
- [6] Becker, C. H.; Fresen. J. Anal. Chem. 341, 3–6 (1991)
- [7] Van Bramer, S. E., M. V. Johnston; J. Am. Soc. Mass Spectr. 1, 419–426 (1990) 10
- [8] Shi, Y. J., X. K. Hu, D. M. Mao, S. S. Dimov, R. H. Lipson; Anal. Chem. 70, 4534–4539 (1998)
- [9] Gellert, B. B., U. Kogelschatz; Applied Physics B 52, 14 (1991)
- [10] Heger, H. J., R. Zimmermann, R. Dorfner, M. Beckmann, H. Griebel, A. Kettrup, U. Boesl; Anal. Chem. 71, 46–57 (1999)
- [11] Pepich, B. V., J. B. Callis, J. D. S. Danielson, M. Gouterman; Rev. Sci. Instrum. 57, 878–887 (1986) 15
- [12] Fricke, J.; Phys. Unserer Zeit 1, 21–27 (1973)

## Patentansprüche

1. Ionenquelle bei der UV/VUV-Licht zur Ionisation verwendet wird, bestehend aus einem Ionisationsraum und einer UV/VUV-Excimer Lichtquelle, wobei die Ionen mit Hilfe von Licht aus einem Probengas erzeugt werden, **dadurch gekennzeichnet** daß die Lichtquelle entweder aus einer Deuteriumlampe, einer Mikrohohlkathodenlampe, einer Mikrospitzenlampe, einer Gleichstromentladungslampe, einer Barriereentladungslampe oder einer elektronenstrahlbetriebenen UV/VUV Lampe mit folgenden Bauteilen: 20
- a) einer Elektronenkanone (1),
- b) einer Membran (3), welche den Raum (2) der Elektronenkanone (1) gegen einen Gasraum (9) abschließt und durch den der Elektronenstrahl (8) durchtritt,
- c) einem Edelgas bzw. einer edelgashaltigen Gasmischung in dem Gasraum (9), wobei der durch die Membran (3) tretende Elektronenstrahl (8) im Gasraum (9) Licht (22) erzeugt und 25
- d) optischen Bauelementen (11, 12) zum Abbilden des Licht-Emissionsvolumens in den Ionisationsraum (14) besteht.
2. Ionenquelle nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Getter-Pumpe (4) im Raum der Elektronenkanone (1).
3. Ionenquelle nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Gas Ein- und Auslaß (6, 7).
4. Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Getterpatrone (10) welche mit dem Gasraum (9) verbunden ist. 30
5. Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch mindestens eine Elektrode zum Pulsen des Elektronenstrahls (8) der Elektronenkanone (1).
6. Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die optischen Bauelemente (11, 12) einlichtsammelnder Reflektor und eine Sammellinse oder ein optisches Fenster sind. 40
7. Verwendung der Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, zur Erzeugung von Ionen die in einem Ionennachweisgerät nachgewiesen werden.
8. Verwendung der Ionenquelle nach dem Anspruch 7, wobei das Ionennachweisgerät ein Massenspektrometer ist
9. Verwendung der Ionenquelle gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Massenspektrometer ein Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS) verwendet wird. 45
10. Verwendung der Ionenquelle gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Massenspektrometer ein Quadrupolmassenspektrometer verwendet wird.
11. Verwendung der Ionenquelle gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionisationsraum zusätzlich mit einem Laser bestrahlt wird um Ionen über einen REMPI (resonance enhanced multi-photon ionisation) Prozeß zu erzeugen. 50

---

Hierzu 10 Seite(n) Zeichnungen

---

55

60

65

- Leerseite -

**Fig. 1**

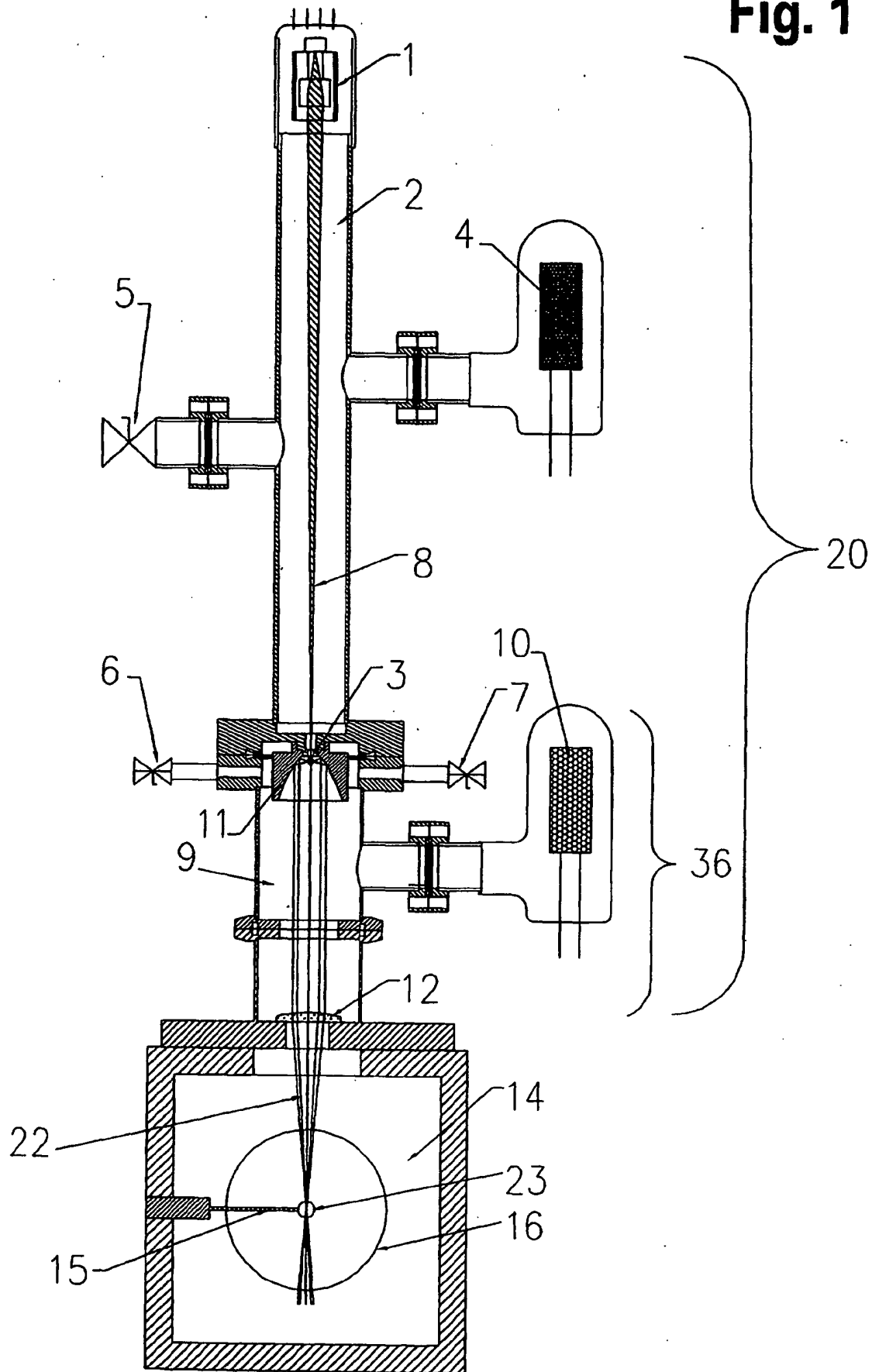
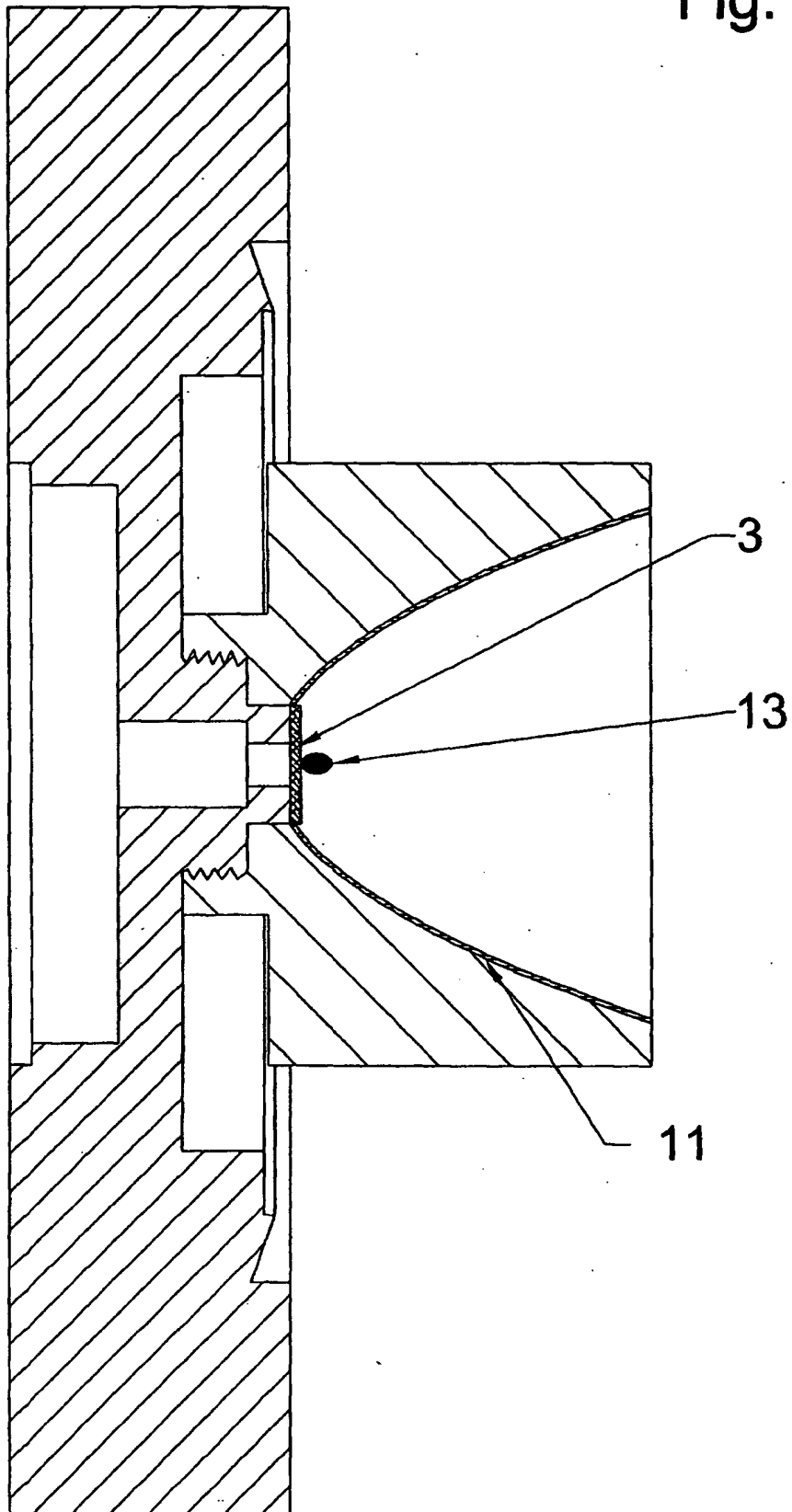
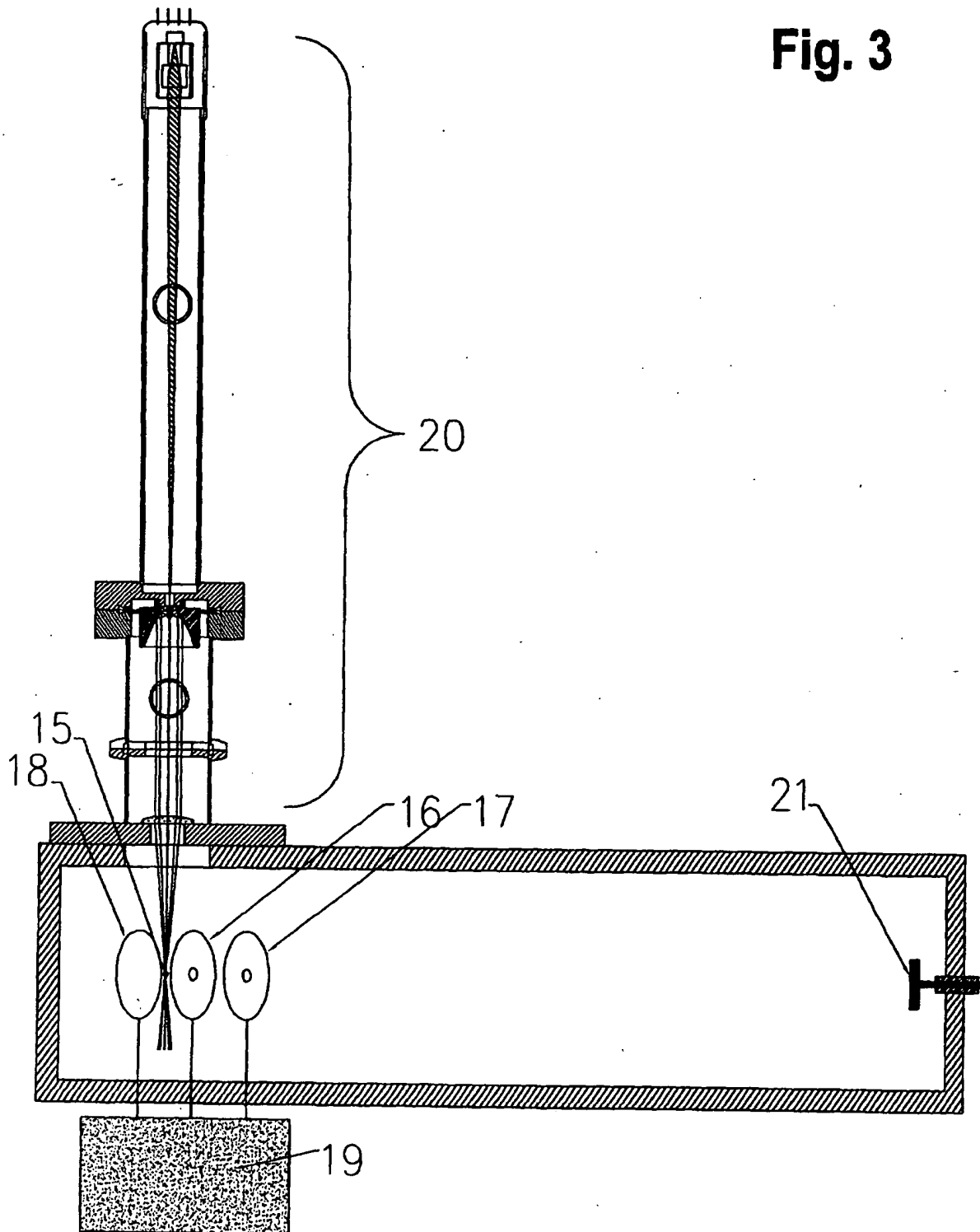


Fig. 2



**Fig. 3**



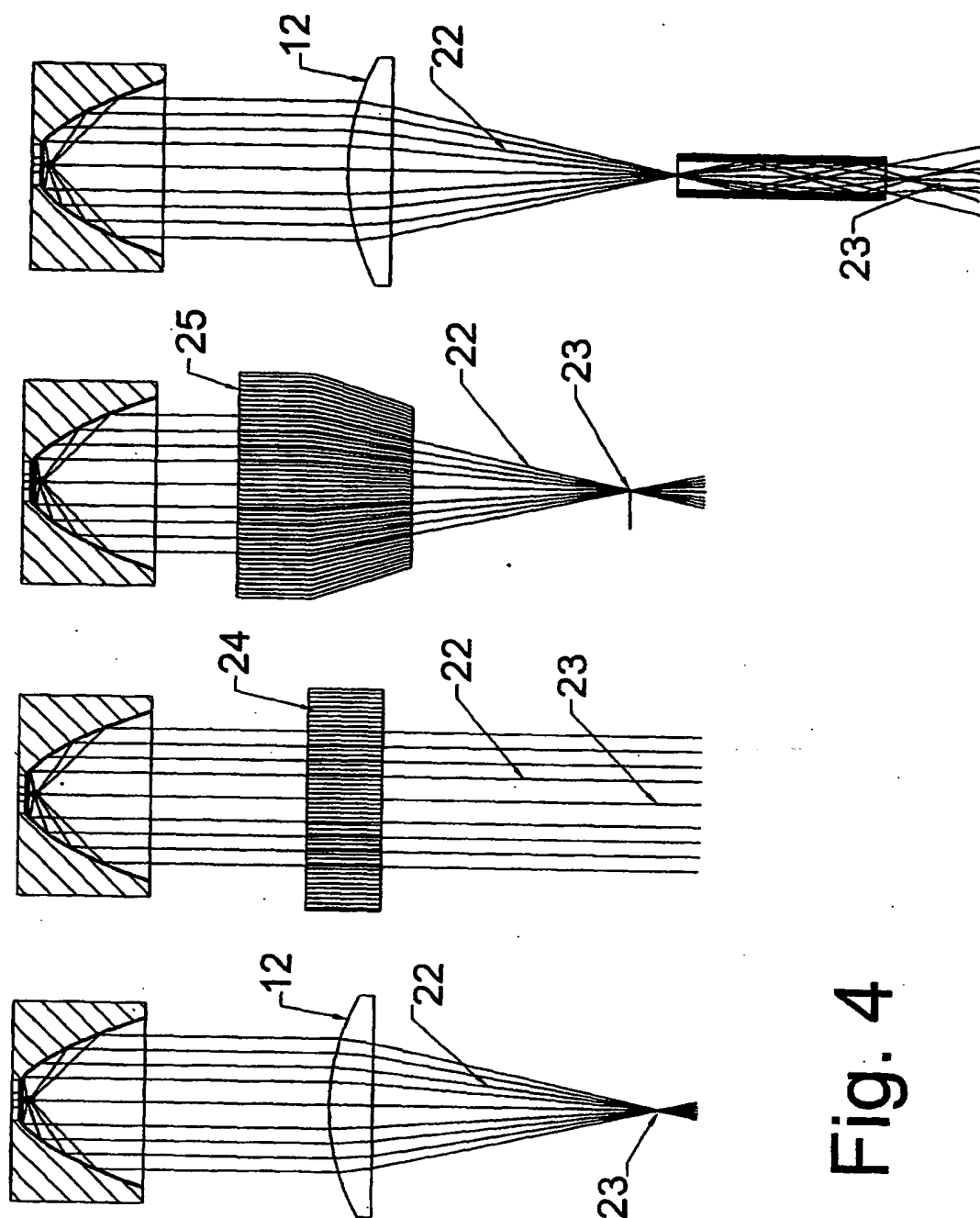


Fig. 4

Fig. 5

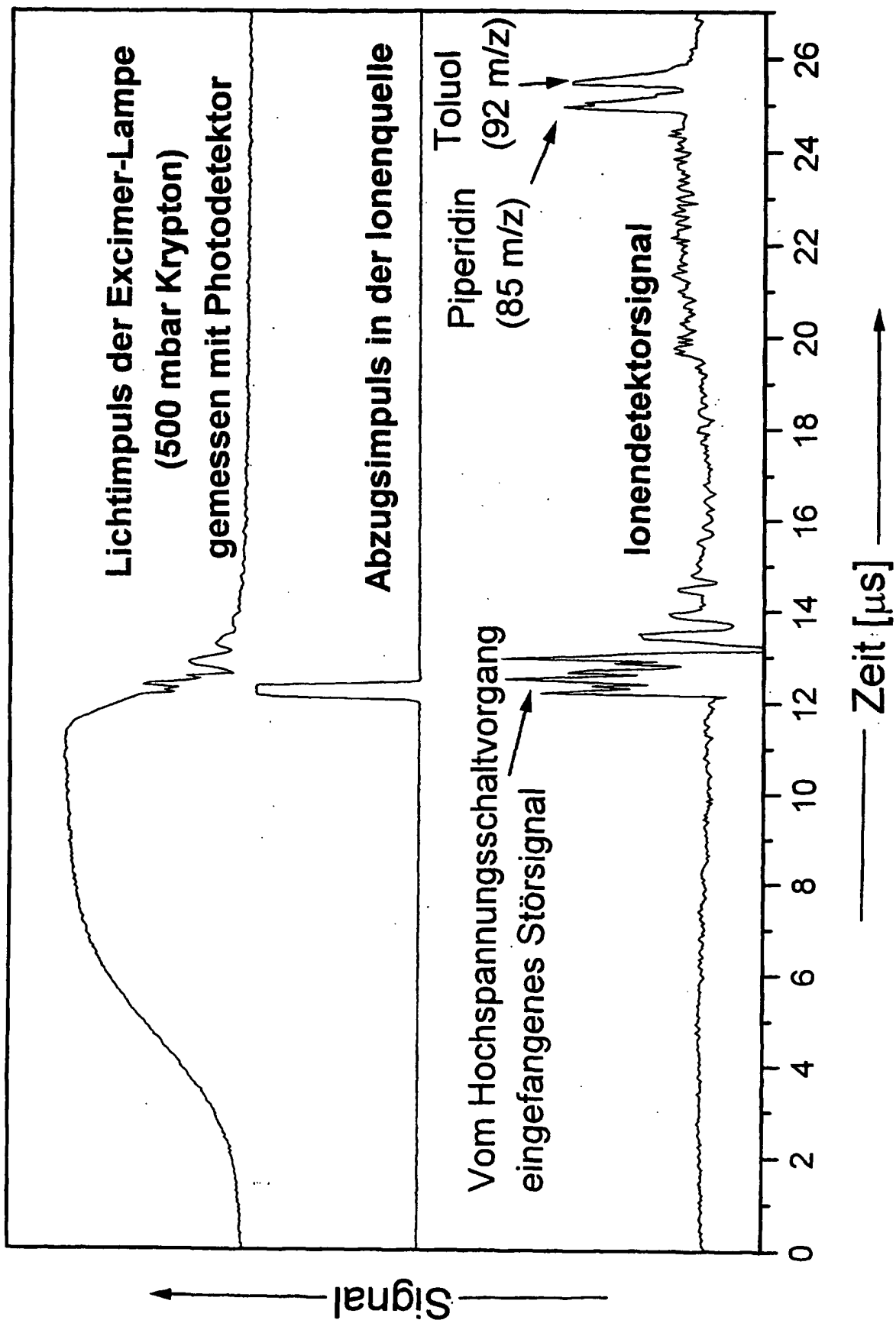


Fig. 6

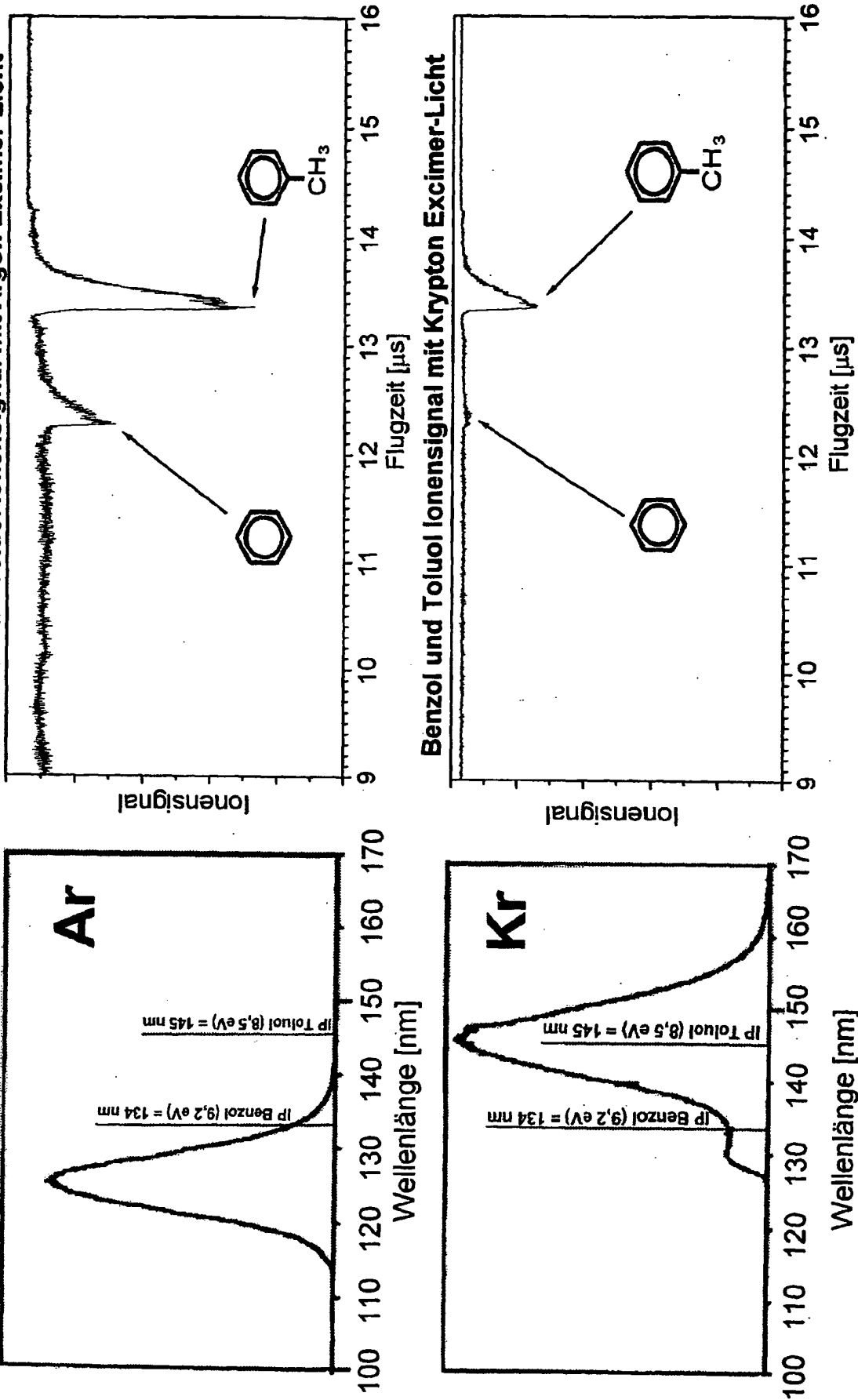




Fig. 7

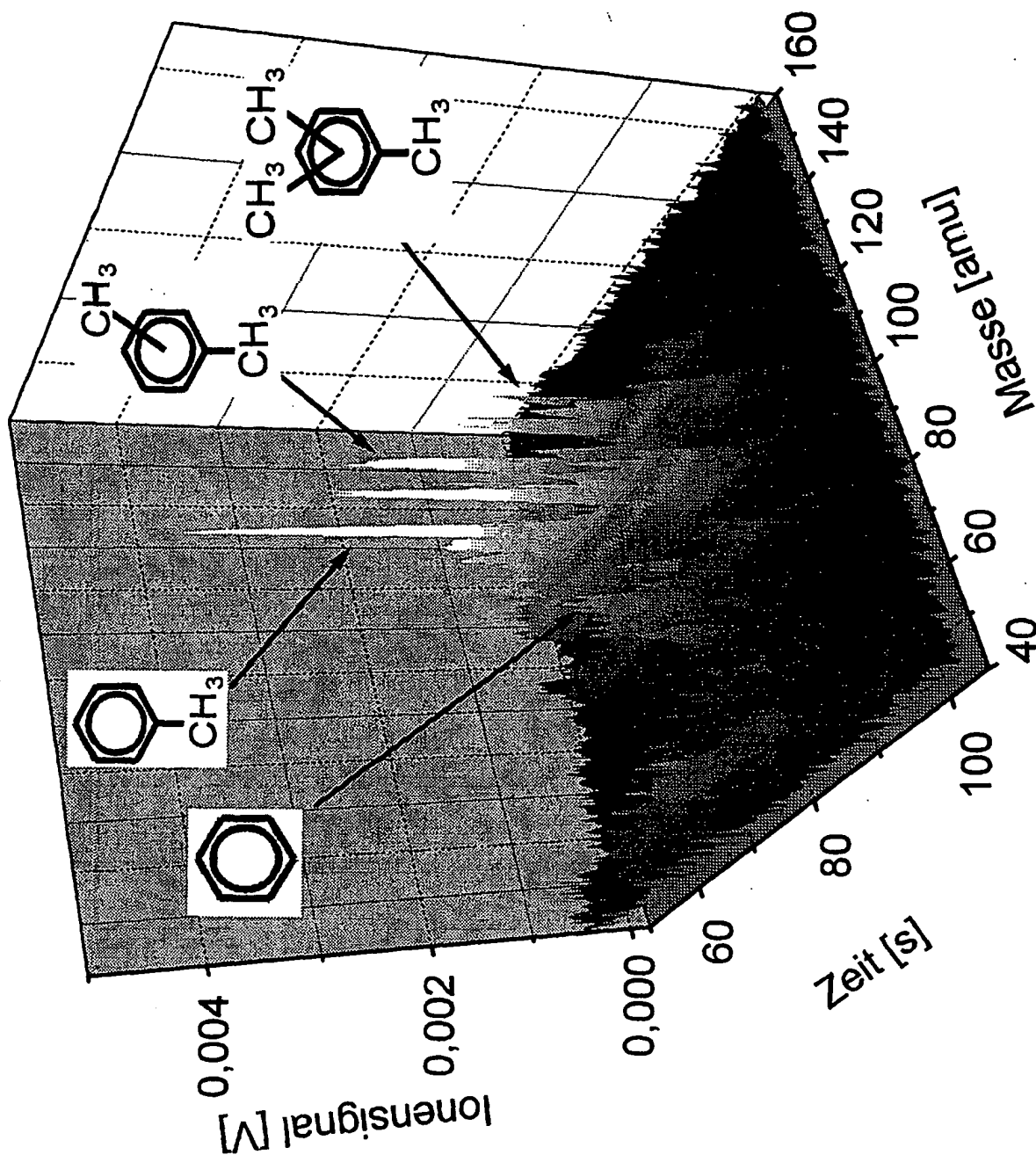
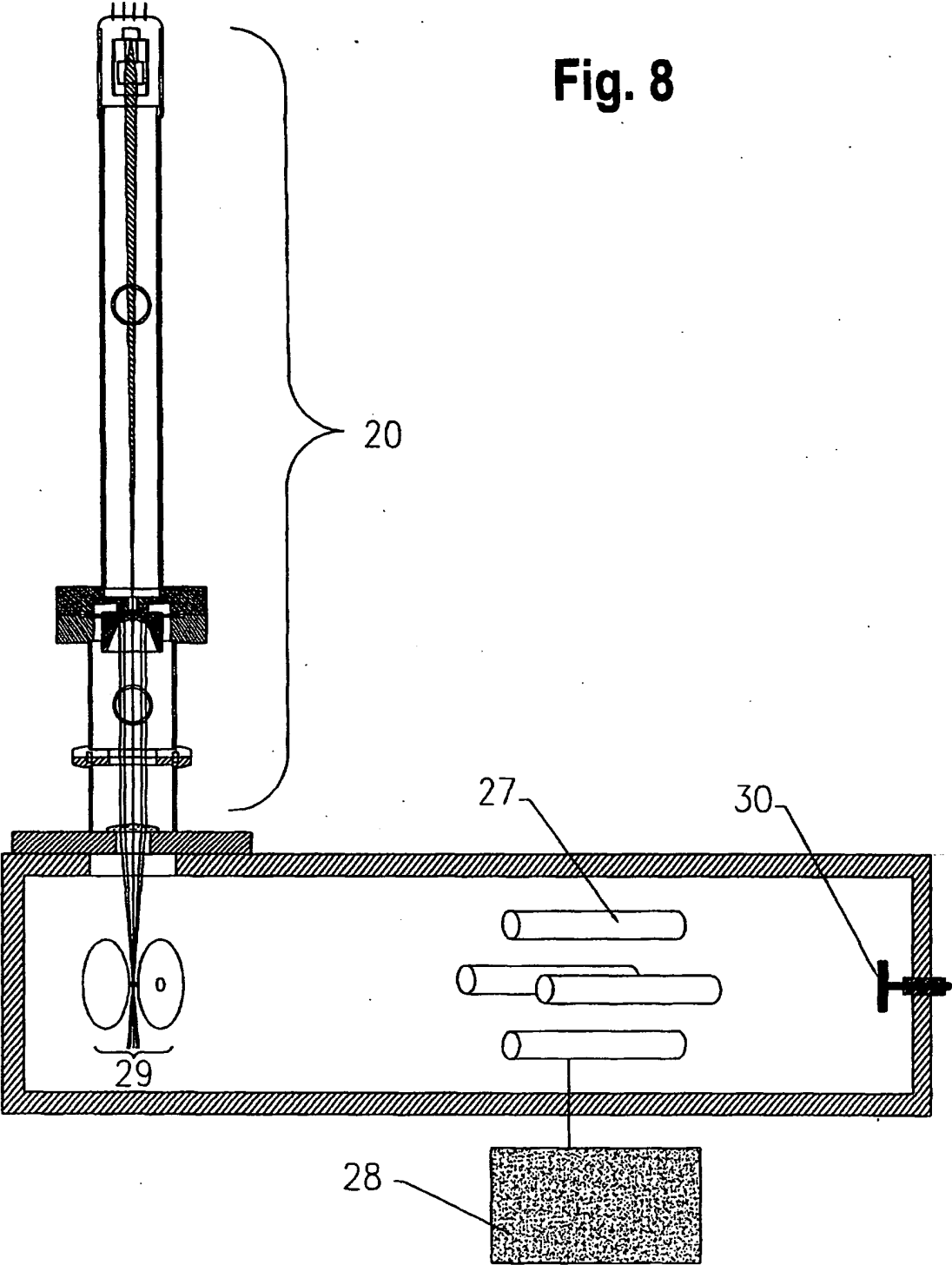


Fig. 8



**Fig. 9**

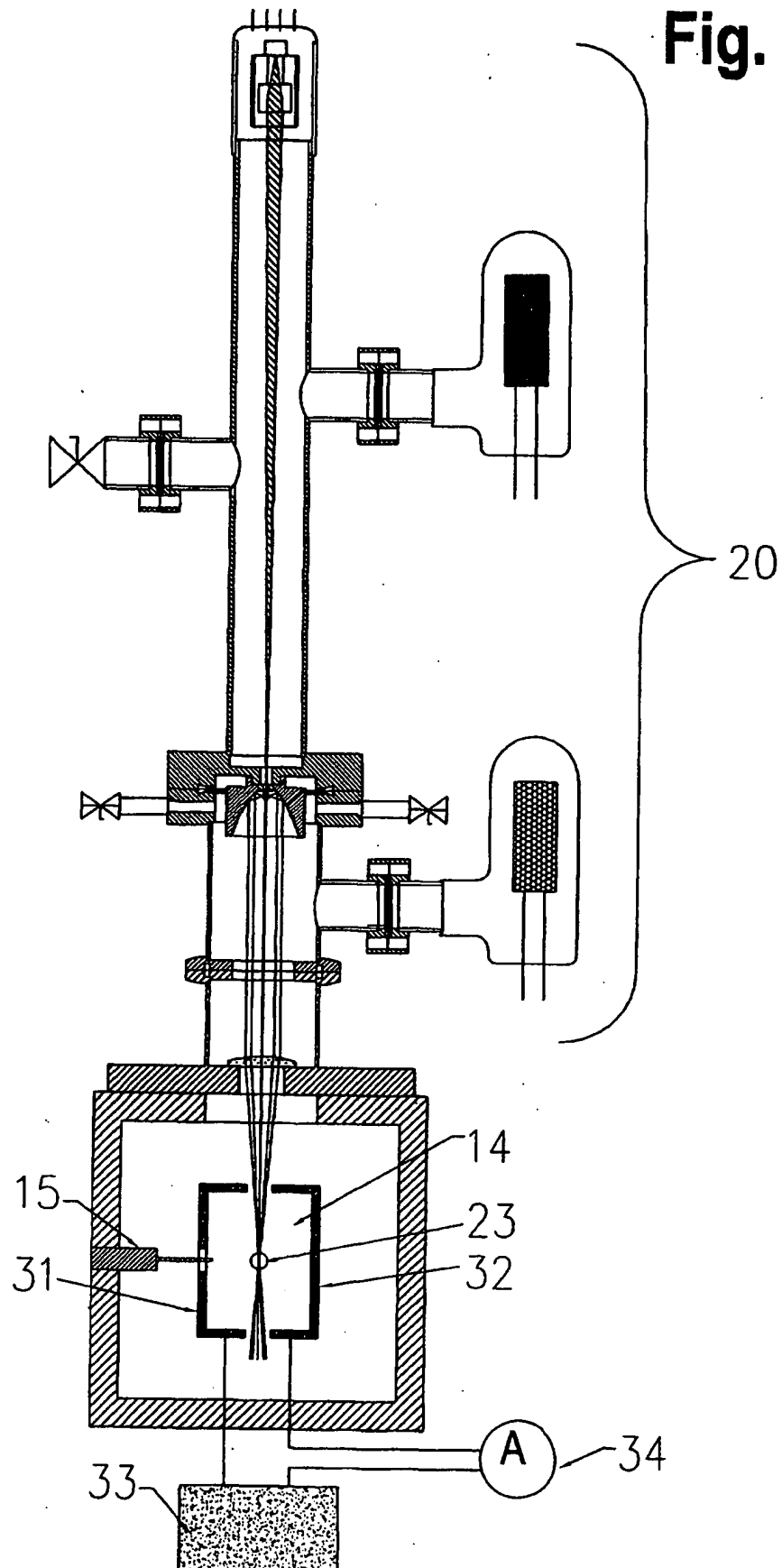


Fig. 10

